

С. М. Титова, С. Ю. Скрипченко, М. П. Грачева, К. Р. Горцунова,  
А. Л. Смирнов

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ ТБФ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Исследован процесс реэкстракции урана из трибутилфосфата растворами плавиковой кислоты с добавлением и без добавления гидразина. Установлено, что введение гидразина в раствор приводит к осаждению урана из органической фазы в виде уранилгидразиний фторида. Степень осаждения урана возрастает с увеличением мольного соотношения  $N_2H_4/U$  в интервале 1–3 и времени выдержки фаз. Термическое разрушение уранилгидразиний фторида в токе водорода приводит к образованию тетрафторида урана. Полученный  $UF_4$  соответствует всем требованиям, предъявляемым к данному продукту на конверсионных заводах.

**Ключевые слова:** *реэкстракция урана,; трибутилфосфат, плавиковая кислота, гидразин, тетрафторид урана.*

The uranium stripping from tributyl phosphate by hydrofluoric acid solutions with and without addition of hydrazine was investigated. The use of hydrofluoric acid and hydrazine mixture results in uranium precipitation from organic phase as hydrazine uranyl fluoride complex. The uranium precipitation increased with increasing  $N_2H_4/U$  molar ratio in the range of 1-3 and increasing holding time. The uranium tetrafluoride was obtained by thermal decomposition of hydrazine uranyl fluoride complex in a hydrogen stream. The obtained  $UF_4$  meets all requirements imposed to product at conversion plants.

**Keywords:** *uranium stripping, tributyl phosphate, hydrofluoric acid, hydrazine, uranium tetrafluoride.*

На сегодняшний день задача получения материала ядерной чистоты в ходе переработки уранового сырья решается за счет комбинирования двух или более методов аффинажа. Наиболее распространенной комбинацией в технологических схемах является сочетание экстракционного и фторидного аффинажа урана. В этом случае конечным продуктом переработки концентратов урана является тетрафторид урана, который затем используется для производства гексафторида урана [1, 2]. Основным недостатком данных методов аффинажа является многостадийность процессов получения тетрафторида урана.

Сокращение числа операций переработки урана может быть достигнуто за счет получения фтористых соединений урана непосредственно на стадии экстракционного аффинажа. Поэтому были проведены исследования процесса реэкстракции урана из насыщенной органической фазы растворами различных фторсодержащих реагентов в присутствии восстановителей. В данной работе представле-

ны результаты экспериментов по реэкстракции урана растворами плавиковой кислоты с добавлением и без добавления гидразина.

В качестве экстрагента в работе был использован 30 %-ный трибутилфосфат (ТБФ) в керосине ShellSol D90. Экстракцию проводили при комнатной температуре (20...25 °С) из растворов с содержанием 100 г/дм<sup>3</sup> U(VI) и 100 г/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, приготовленных путем растворения технического полиураната аммония в азотной кислоте. Объемное соотношение органической и водной фазы (О/В) было равно 1. Насыщенная органическая фаза после экстракции и промывки содержала 80...100 г/дм<sup>3</sup> U(VI) и 10...20 г/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

Процесс реэкстракции урана из ТБФ проводили растворами плавиковой кислоты с добавлением и без добавления гидразин-гидрата при О/В = 1 и температуре 20...25 °С, если не указано иное. Прокаливание полученных в ходе реэкстракции фтористых соединений урана осуществляли в трубчатой печи в одну стадию при температуре 450...600 °С в токе водорода.

Концентрацию урана в водной фазе определяли с помощью ICP-AES («Optima 4300 DV Perkin Elmer»), а также методом Сахарова [3]. Содержание азотной кислоты в водной фазе определяли методом кислотно-основного титрования [4]. Концентрация урана и азотной кислоты в органической фазе была рассчитана по массовому балансу. Порошковые дифракционные данные для рентгенофазового анализа образцов урана были получены на автодифрактометре «STADI-P» («STOE», Германия). Для идентификации фаз использовали базу порошковых стандартов [5]. Гранулометрический состав полученных в работе порошков урана исследовали лазерно-дифракционным методом на анализаторе размера частиц «Analysette 22 MicroTec». Содержание примесей в образцах тетрафторида урана определяли различными физико-химическими методами (в зависимости от типа примеси), в том числе используя приборы «PerkinElmer ELAN DRC-e», «Analyst 200» и ДФС-8. Удельную поверхность порошков тетрафторида урана измеряли на приборе «Quantachrome Nova 1200e».

По данным проведенных экспериментов использование растворов плавиковой кислоты на стадии реэкстракции приводит к извлечению урана из ТБФ в водную фазу. Степень извлечения урана увеличивается с ростом содержания плавиковой кислоты в исходном реэкстрагирующем растворе (рис. 1).

Введение гидразина в реэкстрагирующий раствор приводит к осаждению урана из органической фазы в виде уранилгидразиний фторида —  $\text{UO}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{H}_4\cdot 2\text{HF}\cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ . Рентгенограмма полученного соединения урана представлена на рис. 2.

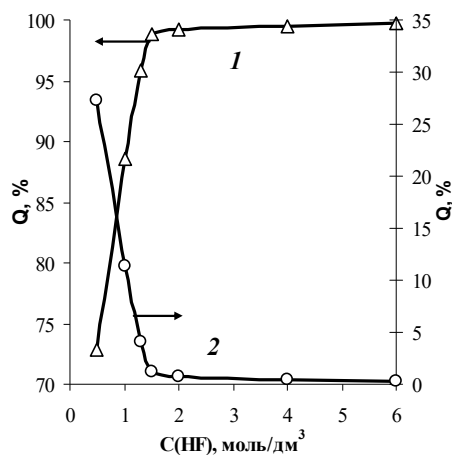


Рис. 1. Распределение урана между водной (1) и органической (2) фазами при реэкстракции урана из ТБФ растворами плавиковой кислоты

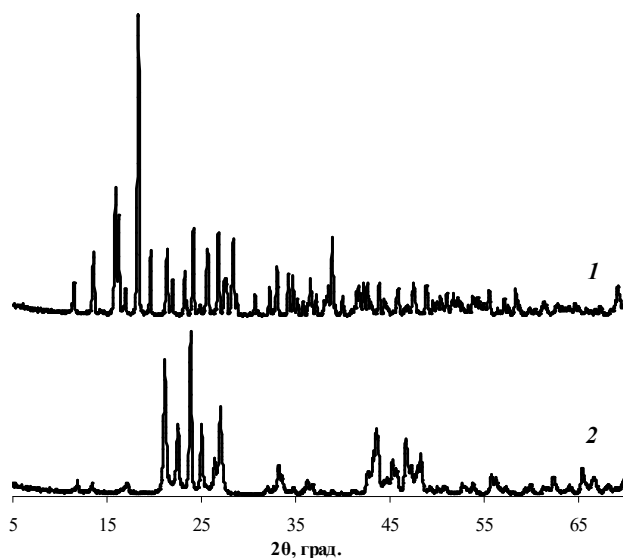


Рис. 2. Рентгенограммы соединений урана:  
1 —  $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{UF}_4$

Согласно результатам экспериментов (табл. 1) осаждение уранилгидразиний фторида из насыщенной органической фазы происходит при концентрации плавиковой кислоты в реэкстрагирующем растворе не менее 4 моль/дм<sup>3</sup>. Степень осаждения урана из ТБФ возрастает с увеличением мольного соотношения  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{U}$  в диапазоне 1–3. Дальнейший рост содержания гидразина в реэкстрагирующем растворе из-за образования растворимых комплексов сопровождается снижением степени осаждения урана. При соотношении  $\text{N}_2\text{H}_4/\text{U}$  выше 5 осаждение урана не происходит, и он практически полностью переходит в водную фазу. При этом

в ходе выдержки данных растворов наблюдается осаждение кристаллогидрата тетрафторида урана ( $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ) за счет протекания процессов восстановления урана гидразином в присутствии плавиковой кислоты [6].

Таблица 1

*Влияние состава реэкстрагирующего раствора  
на распределение урана между фазами при реэкстракции из ТБФ*

Содержание в реэкстрагирующем растворе		Распределение урана при реэкстракции, %		
HF, моль/дм <sup>3</sup>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , моль/моль U	органическая фаза	водная фаза	осадок
6	0,3	0,5	99,5	–
6	1	0,5	48,7	50,8
6	1,5	0,4	14,8	84,8
6	2	0,2	13,3	86,5
6	2,5	0,1	9,1	90,8
6	3	0,1	6,1	93,8
6	3,5	0,1	8,6	91,3
6	4,5	0,1	12,3	87,6
6	6	0,1	99,9	–
6	9	0,1	99,9	–
2	3	0,6	99,4	–
3	3	0,4	99,6	–
3,5	3	0,3	99,7	–
4	3	0,1	26,6	73,3
5	3	0,1	15,2	84,7
7	3	0,1	5,0	94,9

Помимо кислотности, немаловажными параметрами, определяющим эффективность реэкстракции урана, являются температура и время выдержки фаз [1, 2]. Поэтому в ходе данных исследований были проведены эксперименты по реэкстракции урана из насыщенной органической фазы растворами плавиковой кислоты (6 моль/дм<sup>3</sup> HF) с добавлением гидразина (3 моль/моль U N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) при различных температурах (20...60 °С) и времени выдержки фаз после перемешивания.

Таблица 2

*Влияние температуры на распределение урана  
между фазами при реэкстракции урана из ТБФ*

Температура, °С	Распределение урана при реэкстракции, %		
	органическая фаза	водная фаза	осадок
20	0,1	6,1	93,8
30	0,1	5,9	94,0
40	0,1	4,1	95,8
60	0,1	3,7	96,2

Таблица 3

*Влияние времени выдержки на распределение урана между фазами при реэкстракции урана из ТБФ*

Время выдержки фаз, ч	Распределение урана при реэкстракции, %		
	органическая фаза	водная фаза	осадок
0	0,1	6,1	93,8
4	0,1	5,5	94,4
12	0,1	5,2	94,7
24	0,1	4,6	95,3

По данным исследований степень осаждения урана из ТБФ незначительно увеличивается с ростом температуры и времени выдержки фаз (табл. 2 и 3). При этом, в последнем случае уран осаждается не только в форме уранилгидразиний фторида, но и в виде  $UF_4 \cdot 2,5H_2O$ . Это происходит за счет протекания процессов восстановления шестивалентного урана до четырехвалентного состояния гидразином в присутствии плавиковой кислоты [6]. Таким образом, определяющими факторами, влияющими на осаждение урана из насыщенной органической фазы, являются содержание плавиковой кислоты и гидразина в реэкстрагирующем растворе.

Полученный в ходе исследований уранилгидразиний фторид был прокален в токе водорода при температуре 450...600 °С. По данным рентгенофазового анализа в результате термического разрушения данного продукта образуется безводный  $UF_4$  моноклинной структуры (рис. 2). Оценка физико-химических характеристик полученного тетрафторида урана показала, что массовая доля урана в  $UF_4$  составляет 76 %, суммарная доля  $UO_2F_2$  и  $UO_2$  не превышает 4 %. Средний диаметр частиц тетрафторида урана — 20...25 мкм, плотность утряски — 2,7 г/см<sup>3</sup>. По содержанию примесных элементов  $UF_4$  является продуктом высокой степени чистоты (табл. 4) и может использоваться для производства  $UF_6$  соответствующего ASTM C787-11 [7].

Таблица 4

*Содержание примесей в тетрафториде урана, мкг/г U*

Sb	0,2	Mo	0,3	Ti	0,7	Ba	< 2,0	Bi	< 2,0	Ca	6
As	0,1	Nb	0,1	W	0,8	Pb	0,1	Mg	< 4,0	Ni	3
B	0,1	P	4,7	V	0,2	Sr	< 1,0	Sn	< 10	Zr	0,7
Br	1,6	Ru	0,1	Al	3	Be	< 1,0	Cd	< 2,0	K	5
Cl	1,3	Si	16	Fe	21	Li	< 1,0	Mn	< 1,0	Cu	0,1
Cr	3,5	Ta	0,2	Na	7	Th	< 3,0	Zn	< 2,0	Ag	< 1,0

Проведенные исследования показали высокую эффективность применения растворов плавиковой кислоты с добавлением гидразина для реэкстракции урана из ТБФ. Особенностью данного метода является извлечение урана из насыщенной органической фазы за счет прямого осаждения в виде  $UO_2F_2 \cdot N_2H_4 \cdot 2HF \cdot 1,25 H_2O$ . В ходе прокаливания данного продукта в токе водорода образуется тетрафторид

урана, который согласно результатам физико-химических исследований может быть использован для производства гексафторида урана, соответствующего международному стандарту ASTM C787-11. Таким образом, данный метод позволяет получить высокочистый тетрафторид урана, при этом сократить число операций переработки урана.

### **Благодарность**

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ на 2015–2017 гг. (СП-593.2015.2) и финансовой поддержке УрФУ в рамках реализации Программы развития УрФУ для победителей конкурса «Молодые ученые УрФУ».

### **Литература**

1. Тураев Н. С., Жерин И. И. Химия и технология урана. М.: Руда и металлы. 2006. 396 с.
2. Morss L. R., Edelstein N. M., Fuger J. The Chemistry of the Actinide and Transactinide. 4<sup>th</sup> ed. Netherlands: Springer, 2010. Vol. 1–6. 4191 p.
3. Марков В. К., Виноградов А. В., Елинсон С. В. Уран, методы его определения. М.: Атомиздат. 1964. 512 с.
4. Лурье Ю. Ю. Анализ производственных сточных вод. М.: Химия. 1974. 486 с.
5. База порошковых стандартов — ICDD PDF-2 [Электронный ресурс]. Philadelphia, USA: International Centre for Diffraction Data, 2009. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
6. Ананьев А. В., Тананаев И. Г., Шилов В. П. Гетерогенно-каталитические окислительно-восстановительные реакции в химии и технологии ядерного топливного цикла // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 11. С. 1133–1155.
7. ASTM Standard C787. Standard Specification for Uranium Hexafluoride for Enrichment. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2011. P. 4. DOI: 10.1520/C0787-11. ([www.astm.org](http://www.astm.org)).